

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-265375

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 D 11/10

識別記号

PTS

PTQ

PTT

庁内整理番号

A-8721-4J

C-8721-4J

B-8721-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水なし平版用インキ組成物

⑯ 特 願 昭61-108937

⑰ 出 願 昭61(1986)5月13日

⑱ 発 明 者 谷 口 雅 治 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 浅 野 昌 也 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

PTO 2003-690

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

水なし平版用インキ組成物

2. 特許請求の範囲

沸点180～350℃であり、溶解性パラメータ(δ)の値が8.5～10.0の有機溶剤から選ばれた少なくとも1種を1～20重量%含有し、かつ、ポリスチレン基準重量平均分子量が、5万以上のロジン変性フェノール樹脂、あるいは石油樹脂をバインダー樹脂成分として含有することを特徴とする水なし平版用インキ組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は水なし平版印刷において、耐地汚れ性と印刷適性が良好で、かつ流動性に優れた水なし平版用インキ組成物に関するものである。

(従来技術)

現在の印刷の主流をなす湿し水によるインキ反撥性を利用した平版印刷法に対して、かかる湿し水を必要としない平版印刷法を使用する水なし平

版印刷法が提案され、特にシリコーンゴムを非画線部にもうけた平版印刷用刷版を用いて印刷する方法が実用化されている。

このような水なし平版印刷において従来の油性インキを用いて印刷すると、地汚れが発生して好ましくないということが知られている。

水なし平版印刷における地汚れ発生という現象は印刷中に印刷機の駆動部やローラの摩擦に起因して版面の温度が上昇し、インキ自体の凝集力が低下してしまい、本来インキ反撥性であるべき非画線部にインキが付着するものである。

このような現象は湿し水を使用する従来の平版印刷においては、全く考慮する必要はなく、水なし平版印刷版に発生する特有の問題である。なぜなら従来の湿し水を用いる平版印刷の場合はインキ反撥機構が異なり、また湿し水の蒸発により版面温度の上昇はかなり抑制されるので、このような地汚れ現象は考慮する必要がないし、インキの凝集力はむしろ小さいものが好ましいとされている。

ところで水なし平版を用いた場合のインキの上記欠点を改良するために、バインダー樹脂成分を増量あるいは高分子量化して凝集力を上げ耐地汚れ性を改良することが考えられる。しかしながら、このような方法で、耐地汚れ性を上げて、インキの相溶性低下、流動性の低下が生じ、印刷適性の不良化、取り扱い適性の不良化等の問題が生じるものが大部分であり、必ずしも満足する要求特性をもったインキは得られていない。

一方、油性インキの耐地汚れ性を改良する手段として、各種のインキ用素材をシリコン化合物で変性する手法が提案されている。例えば、シリコン変性アルキッド樹脂（特公昭51-10124号公報、同51-22405号公報）、シリコン変性植物油（特公昭52-10041号公報、同52-10042号公報）、シリコン変性油溶性フェノール樹脂（特開昭52-60706号公報、同52-62506号公報）などを使用する方法であるが、これらに示された方法のみでは、地汚れ改良効果を上げるに伴ってインキの相溶性

が低下し印刷適性が不十分となることがわかった。このような相溶性を改良する手段として、沸点150℃以上のエステル類、エーテル類、アルデヒド、ケトン類およびアルコール類から選ばれた化合物を添加した水なし平版インキ組成物（特開昭54-121807号公報）が提案されているが、この方法でも耐地汚れ性、印刷適性、インキの流動性のバランスが、まだ不十分であり、耐地汚れ性が優れるとともに、さらに印刷適性、インキの流動性が良好な水なし平版用インキ組成物の開発が望まれていた。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑み、創案されたもので、その目的は耐地汚れ性に優れ、かつ印刷適性が良好で、インキの流動性が良好なる水なし平版用インキ組成物を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

かかる本発明の目的は、沸点180～350℃であり、溶解性パラメーター（ δ ）の値が、8、

5～10、0の有機溶剤から選ばれた少なくとも1種を1～20重量%含有し、かつ、ポリスチレン基準重量平均分子量が、5万以上のロジン変性フェノール樹脂、あるいは石油樹脂をバインダー樹脂成分として含有することを特徴とする水なし平版用インキ組成物により達成される。

ここで溶解性パラメーター（ δ ）とは、化学便覧応用編（日本化学会編）（丸善出版）742、744頁に記載されている如く、モル凝集エネルギー（E）と分子容（V）により、

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$$

として表わされるものである。

本発明において使用される、沸点180～350℃で、かつ溶解性パラメーター（ δ ）が8、5～10、0の有機溶剤としては、セロソルブアセテート、シスーデカリン、ブチルカルビトール、ブチルセロソルブ、ジアミルフタレート、デカヒドロナフタレン、チブチルフタレート、ジエチレ

ングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノラウレート、ジノヘキシルフタレート、ジオクチルアジバート、ジオクチルセバケート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルアジバート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、オクチレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものでなく、沸点180～350℃で、かつ δ が8、5～10、0、好ましくは8、7～9、5の有機溶剤が広く使用できる。

本発明において、使用されるロジン変性フェノール樹脂は、通常レゾール型フェノール樹脂、ロジン類、多価アルコール、または二塩基酸等を反応させて得られるものであるが、この製造工程において植物油を同時に反応させた、植物油とロジン変性のフェノール樹脂も使用できる。ここで用いられるレゾール型フェノール樹脂としては、例えばフェノール、クレゾール、パラターシャリ

ブチルフェノール、パラオクチルフェノール、パラニルフェノール、パラフェニルフェノール、ビスフェノールA、パラアミノフェノール等のフェノール類に公知の方法でアルカリ触媒の存在下、ホルムアルデヒドを反応させて得られるものである。ロジン類としては、例えばウッドロジン、ガムロジンまたはトール油ロジン等である。多価アルコールとしては、特に限定されるものではないが、具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキサントリオール、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの炭素数2~15のものが好ましく用いられる。一または二塩基酸としては、特に限定されるものではないが、通常炭素数2~20の多塩基酸またはその無水物が挙げられる。具体的には、安息香酸、パラターシャリブチル安息香酸、(無水)コハク酸、(無水)イタコン酸、アジピン酸、(無水)マレイン酸、(無

水)シトラコン酸、(無水)ヘキサヒドロフタル酸、(無水)フタル酸などである。

ここで(無水)とは、酸そのものあるいは酸無水物でもよいという意味である。

植物油としては、特に限定されるものではないが、二重結合濃度が6~16mmol/gの範囲にあるものが好ましい。具体的には、アマニ油、オイシカ油、綿実油、サフラワー油、大豆油、トール油、脱水ひまし油など、およびこれらの重合体およびこれらの植物油の構成成分である脂肪酸などが好ましい。

本発明のロジン変性フェノール樹脂は、ポリスチレン基準重量平均分子量5万以上のものが使用されるのであるが、好ましくは通常のロジン変性フェノール樹脂を、例えば、特願昭60-104025号、同60-152401号、同60-156388号、同60-163954号等に述べられるように、インキ用ワニス製造工程において、炭化水素中あるいは乾性油ないし半乾性油中で加熱溶解下に、多価カルボン酸ないし、その誘導体、

あるいはフェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物で分子鎖伸長反応を行なわせしめて得られた、ポリスチレン基準重量平均分子量7万以上、さらに好ましくは10万以上のロジン変性フェノール樹脂が使用される。通常分子量の上限は20万までのものが好ましく用いられる。

または石油樹脂としては、石油の分解または改質の際に得られる沸点20~300℃の留分を原料成分として、公知の方法で重合、あるいはこれをさらに変性して得られる樹脂であるが、好ましくはシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、これらのオリゴマなどのごときシクロペンタジエン系化合物の重合体あるいはシクロペンタジエン系化合物とモノオレフィン、共役ジエン、ビニルモノマー等との共重合体を不飽和ジカルボン酸誘導体、および/または多価アルコール、ホルムアルデヒド・フェノール初期縮合物、共役二重結合を有する高級脂肪酸エステル等で変性して得られる、ポリスチレン基準重量平均分子量5万以上、より好ましくは7万以上の石油樹脂が使用

される。通常分子量の上限は20万以下が好ましい。本発明者等はこのようなロジン変性フェノール樹脂、あるいは石油樹脂をバインダー樹脂成分として、かつ、沸点180~350℃、溶解性パラメーター(δ)の値が、8.5~10.0の有機溶剤を、インキ組成物中1~20重量%、好ましくは3~10重量%含有するインキ組成物が、水なし平版印刷において、耐地汚れ性と印刷適性が良好で、また流動性に優れたインキ組成物となることを、見出し、本発明に到達したものであり、本発明は特開昭54-121807号公報をさらに発展、摘出、適正化したものともいえるが、特開昭54-121807号公報が、主としてシリコーン変性樹脂を含有するインキの相溶性改良を目指した添加剤を提供するものであるのに対して、本発明は、当時、一般的には使用されていなかったところのポリスチレン基準重量平均分子量5万以上のロジン変性フェノール樹脂あるいは石油樹脂をバインダー樹脂成分として含有するインキの溶剤成分として機能している点において、基本的

に異なるものである。

本発明においては、ポリスチレン基準重量平均分子量5万以上のロジン変性フェノール樹脂あるいは石油樹脂を含有することを必須とするものであるが、その他の公知の樹脂成分、例えばフェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、アルキド樹脂、石油樹脂、シリコン変性樹脂等を併用して使用することができ、またその他のビヒクル成分として公知の乾性油、半乾性油、ロジン、ロジンエステル等を使用することができる。また、パラフィン系、 α -オレフィン系、ナフテン系、芳香族含有パラフィン系などの高沸点石油溶剤が使用できる。その他、公知の他のインキ成分、ゲル化剤、ワックス、グリース、乾燥剤、補助乾燥剤、増粘剤、分散剤、充填材、シリコン化合物等を使用することができる。

沸点180~350℃、溶解性パラメーター(δ)の値が8.5~10.0の有機溶剤を添加するにあたっては、でき上がったインキに添加混合しても、あるいはまた、インキ製造の中間工程に

H. 注入量 : 0.5 ml

I. 検出器 : 示差屈折率検出器、R-401 (WATERS)

J. 分子量校正 : ポリスチレン

(注) TRC : トーレ・リサーチ・センター(株)の略号

(実施例)

以下実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

なお、実施例、比較例に用いられる部数は重量部である。

実施例1

“5号ソルベント”(日本石油(株)製インキ用炭化水素溶剤)40部、“船純亜麻” N_{L} 7(東新油脂(株)製乾性油)10部、ロジン変性フェノール樹脂40部を通常の方法でクッキングして得られたベースワニスに、下記のA~Eで示される7種の有機溶剤10部を混合してインキ用ワニスとした。これらのインキ用ワニスの各85部に“セイカファースト”イエロー2340(大日精

において添加し、これをベースとしてインキ化してもよい。なお本発明において、ポリスチレン基準重量平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフ法(GPC)により測定したものであり、測定条件は次の通りである。

(1)測定条件

A. 装置 : ゲル浸透クロマトグラフGPC-244 (WATERS)

B. データ処理 : TRC性GPCデータ処理システム

C. カラム : TSK-GEL-GMH6 (2本)

D. 溶媒 : テトラヒドロフラン

E. 流速 : 2 ml/min

F. 温度 : 23℃

G. 試料

濃度 : 0.2% (wt/Vol)

溶解性 : 完全溶解

口過 : 0.45 μ -Shodex DT ED-13CR

化(株)製インキ用顔料)15部を加えて常法により、3本ロールで混練しインキA~Eを得た。インキの N_{L} は各々、添加した有機溶剤 N_{L} に対応しているものである。

ここで原料成分として使用した、ロジン変性フェノール樹脂はロジン、レゾール型パラオクチルフェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物、グリセリン、アジピン酸を原料として、通常の方法で製造したものであり、軟化点169℃(JISK-K-2531)、酸価16mg KOH/g、ポリスチレン基準重量平均分子量11.5万の黄褐色樹脂である。

(添加有機溶剤)

A : ドデカン (δ = 7.8, b. p. = 216℃)

B : トリプロピレングリコールモノメチルエーテル (δ = 8.7, b. p. = 290℃)

C : アジピン酸ジメチル (δ = 9.6, b. p. = 220℃)

D : プロピレングリコール (δ = 9.2, b.

d. = 214℃)

E: トリエチレングリコール ($\delta = 10.7$,

b. P. = 276℃)

上述の実施例で得られたインキA~Eについて、それぞれ次の方法で、インキ特性および印刷特性を評価し、結果を表1に示した。

(インキ特性および印刷特性評価方法)

版胴に温水を通じて版面を昇温できるように改良した印刷機に、シリコンゴムよりなる非粘着層を有する水なし平版(東レ(株)製)を取り付け、湿し水を供給することなしに、版面を昇温しながら印刷し、一定のベタ濃度において印刷物に地汚れが発生した際の表面温度を地汚れ発生温度とした。地汚れ発生温度の高いインキほど実用印刷においても地汚れが発生しにくい。

次に30℃において、これらのインキの流動性(フロー値)をスプレッドメータで測定し、インコメータでタック値を測定した。またインキのそれぞれについて、水なし平版を用いて印刷を行ない、マクベス濃度計で印刷物のベタ部濃度0.9

5のところ光沢値を60度鏡面反射光沢計で測定した。

この結果から明らかなごとく、本発明を満足するインキB, C, Dは、適正なインキ特性を有しており、一方、比較例に相当するインキAは流動性が不良であり、またインキEはインキの転移性が不良で地汚れ発生温度の測定ができず、また、A, Eともにインコメータ機上での安定性不良で、ローラー上ハゲを生じるものであった。

実用印刷テストにおいても、インキB, C, Dは、室温印刷で地汚れを生じず、印刷トラブルが無いことがわかった。

実施例2

実施例1において、ベースワニスを下記の組成として、同様に有機溶媒添加効果を評価したが、表2に示されるごとく、同様の傾向を示すことを確認した。

(ベースワニスの製造)

ロジン変性フェノール樹脂40部を“船純亜麻”№7(東新油脂(株)製乾性油)10部、“ダイ

ヤレン168”(三菱化成工業(株)製インキ用炭化水素溶媒)20部に、攪拌・加熱下に溶解、昇温して180℃とした。これに無水マレイン酸2.5部を添加して、同温で3時間、攪拌加熱した後、“IPソルベント2835”(出光石油化学(株)製インキ用炭化水素溶剤)17.5部を添加して希釈したものをベースワニスとした。

ここで原料成分として使用した、ロジン変性フェノール樹脂はロジン、レゾール型バラアミルフェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物、グリセリンを原料として、通常の方法で製造したものであり、軟化点163℃(JIS K-2531)、酸価15.6mg KOH/g、ポリスチレン基準重量平均分子量8.5万の褐色樹脂である。

実施例3

“IPソルベント2835”(出光石油化学(株)製インキ用炭化水素溶媒)20部、“ダイヤレン168”(三菱化成工業(株)製インキ用炭化水素溶剤)17部、石油樹脂43部、“船純亜麻”№7 10部を通常の方法でクッキングし

表1

	地汚れ発生 温度(℃)	タック値	フロー値 (mm)	光沢値
インキA	34	10.9	31.0	35.5
・ B	32	15.6	40.5	53.0
・ C	32	14.8	39.0	51.2
・ D	33	15.2	37.6	50.5
・ E	測定不可	8.6	29.5	

表2

	地汚れ発生 温度(℃)	タック値	フロー値 (mm)	光沢値
インキA	測定不可	12.6	32.5	
・ B	33	13.6	41.3	55.2
・ C	33	12.5	40.2	51.5
・ D	34	13.1	38.3	52.5
・ E	測定不可	10.5	30.6	

て得られたワニス、ベースワニスとして、実施例1と同様に有機溶媒添加効果を評価したが、表3に示されるごとく同様の傾向を示すことを確認した。

ここで原料成分として使用した石油樹脂は、シクロペンタジエンとジシクロペンタジエンの混合物を公知の方法で重合して得た軟化点125℃の黄褐色樹脂を、無水マレイン酸および、レゾール型パラterトープチルフェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物で変性して得た軟化点155℃、酸価22mgKOH/g、ポリスチレン基準重量平均分子量6.5万の茶褐色であった。

(発明の効果)

本発明の溶剤成分を含有し、かつポリスチレン基準重量平均分子量5万以上のロジン変性フェノール樹脂または石油樹脂をバインダー樹脂成分として含有するインキ組成物は、水なし平版印刷において、特に、耐地汚れ性が良好で、印刷適性、インキの取扱い性に優れた水なし平版インキとなるものである。

表3

	地汚れ発生 温度(℃)	タツク値	フロー値 (mm)	光沢値
インキA	32	10.5	29.6	
・ B	31	11.3	36.5	52.5
・ C	31	10.5	35.8	49.8
・ D	33	12.2	34.5	50.3
・ E	測定不可	10.8	28.5	

特許出願人

東レ株式会社